

培养条件下生物炭对红壤菜地土 氨挥发和土壤性质的影响*

何飞飞^{1,2}, 梁云姍², 荣湘民³, 刘 强³

(1. 云南大学 农学院, 云南 昆明 650091; 2. 湖南农业大学 生物科学技术学院;

3. 资源环境学院, 湖南 长沙 410128)

摘要:本研究以南方酸性红壤菜地为供试土壤, 利用密闭法室内培养模拟, 研究了生物炭单独添加(B处理)或与尿素同时添加(BN处理)对土壤氨挥发、土壤化学性质和酶活性的影响。结果表明: 与CK相比, 生物炭单独添加处理(B)氨挥发量显著增加, 如果同时添加尿素(BN)则氨挥发量更高。单独添加生物炭后, 土壤pH值、EC值、CEC值以及脲酶活性和蛋白酶活性显著增加, 但除CEC值外, 其余指标B处理和BN处理间没有差异。相关分析表明, 氨挥发与土壤pH值、EC值、脲酶活性存在显著正相关, 与CEC值存在极显著正相关, 与蛋白酶活性相关性不显著。在酸性土壤中施用生物炭要考虑氨挥发引起的氮素损失问题。

关键词:生物炭; 酸性红壤菜地; 氨挥发; 土壤性质; 室内培养

中图分类号:X 71 **文献标志码:**A **文章编号:**0258-7971(2014)02-0299-06

农业生产废弃物转化成生物炭还田是近年来推行的固碳减排新技术。生物炭具有高度的化学和微生物惰性, 能够提高土壤肥力^[1-2]、促进作物增产^[3]、减少温室气体排放^[4-6]。由于原材料和炭化技术的不同生物炭的理化性质差异很大^[7-9], 但生物炭材料一般孔隙结构发达、比表面积大、有一系列不同的官能团, 吸附能力强。它能够吸附固定 NH_4^+ ^[10-11]和 NH_3 ^[12-13], 从而通过土壤 $\text{NH}_4^+ - \text{N} / \text{NH}_3 - \text{N}$ 的转化来影响土壤的氨挥发, 因此是否能够通过生物炭的吸附功能来减少土壤氨挥发值得进一步研究。土壤pH值是影响氨挥发的重要因素之一^[14-16]。生物炭一般呈碱性^[17-18], 添加生物炭后酸性土壤pH值有不同程度地增加^[19-21], 这是否会促进酸性土壤氨挥发也有待进一步研究。本文以水稻秸秆转化的生物炭为试验材料, 酸性红壤菜地为供试土壤, 通过模拟培养试验研究生物炭单独施用以及和尿素配施对土壤氨挥发、土壤pH值、EC值、阳离子交换量和酶活性的影响, 以期生物炭技术在酸性红壤的应用和改进提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试生物炭和土壤 生物炭原料为南方普遍种植的水稻, 将其秸秆剪成3 cm左右, 放入铁盒中加盖密封, 于马弗炉中温度升至400℃, 保持2 h, 断电1 h后开箱30 min, 冷却至室温。新制成的生物炭粉碎后过0.25 mm筛。生物炭电镜扫描图见图1, 电镜型号JEOL, JSM-6830LV(日本), 工作电压为10 kV, 理化性质见表1。供试土壤采自湖南省长沙县榔梨镇大元村红壤菜地土壤。蛇形取样法采集0~20 cm土样, 混合均匀, 风干后过2 mm筛备用, 其理化性质见表1。培养试验开始前调节土壤含水量至35%WFPS(土壤充水孔隙度), 置于4℃冰箱密闭培养1周以激活微生物。

1.2 培养试验 试验设置3个处理: ①CK, 不添加生物炭与尿素; ②B, 添加10%生物炭(烘干土重); ③BN, 添加10%生物炭(烘干土重)和尿素(180 kg·hm⁻²)。重复3次。供试土壤风干土含水量为2.57%, 用于计算烘干土重。将预培养的土壤

* 收稿日期: 2013-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(31201688); 中国博士后科学基金(2012M511374); 湖南省科技厅一般项目(2012RS4036)。

作者简介: 何飞飞(1976-), 女, 云南人, 博士, 讲师, 主要从事土壤养分转化及其环境效应方面的研究。E-mail: hefeifei@126.com。

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

与生物炭混合均匀,用去离子水调节土壤含水量至40%WFPS后装入带橡胶塞的棕色广口瓶内(内径9.5 cm,高13 cm).事先在棕色广口瓶高3.0 cm和5.5 cm处标记刻度,土壤按计算的质量(305 g,烘干基)分2次装入并压实到刻度,使瓶中土壤高度为5.5 cm,容重为 $0.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.装瓶完毕后向土层喷洒含0.1%葡萄糖的去离子水调节土壤水分到90%WFPS.培养温度 25°C ,培养期间用橡胶塞密闭.

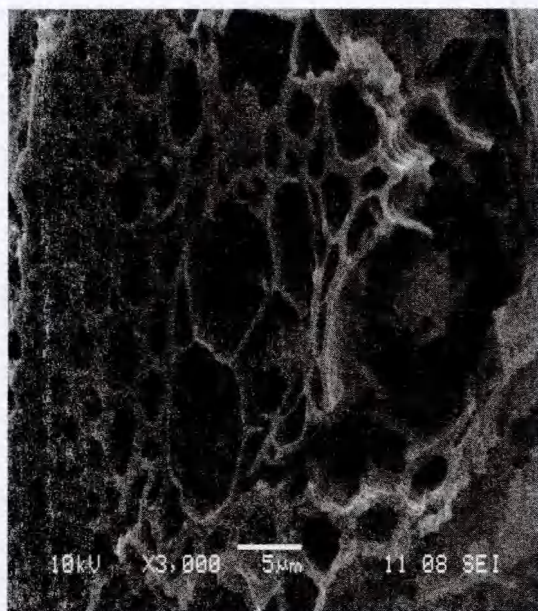


图1 水稻秸秆生物炭电镜扫描

Fig.1 The electron microscopy scanning of rice straw biochar

1.3 测定指标与方法 土壤充水孔隙度(WFPS值):新鲜土样在 105°C 下烘干12 h后测定质量含水量(%),用容重和孔隙度参数($2.65 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)换算土壤充水孔隙度,即 $\text{WFPS} = \text{质量含水量} / [1 - (\text{土壤容重} / 2.65)] \times 100\%$.

BET比表面积:氮吸附法,仪器型号 Quantachrome QuadraSorb SI(美国).

氨挥发-密闭法:盛有3 mL 硼酸(质量浓度为 2 g/L ,滴1滴甲基红-溴甲酚绿)的小容器放置在装好土的广口瓶内,立即密封.取样时,小容器中的吸收液迅速倒入三角瓶中用稀酸滴定.同时将事先准备好的盛有硼酸的小容器迅速放入培养瓶内,密闭,开始下一次氨吸收过程.前3天每天上午9点取样,之后每隔1~2 d取样,7周结束试验.

土壤pH值、土壤电导率(EC值)分别用pH计和电导仪测定;土壤阳离子交换量采用乙酸钠交换

法;水土比为5:1.

脲酶活性、蛋白酶活性:苯酚-次氯酸钠比色法和铜盐比色法.

数据采用 Excel 2003 和 SPSS 13.0 进行数据整理、方差分析与回归分析.

2 结果与分析

2.1 生物炭对红壤菜地氨挥发的影响 在本试验水分条件下(90%WFPS),培养后第1周CK和B处理没有发生氨挥发.培养后5~7周CK处理没有发生氨挥发,从图2可以看出,与CK处理相比,添加生物炭(处理B)显著增加红壤菜地土壤氨挥发量,如果同时添加尿素(处理BN),氨挥发量会进一步增加($p < 0.05$).培养试验结束时,CK、B和BN处理的红壤氨挥发累积量分别为 $0.157, 0.473$ 和 $1.025 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,与CK相比,B处理氨挥发增加201%,BN处理氨挥发比B处理增加117%,均超过100%,这可能与培养前期(1周)和培养后期(5~7周)CK处理没有发生氨挥发,以及培养前期(1周)B处理没有发生氨挥发有关.

2.2 生物炭对红壤菜地化学性质的影响 添加生物炭对红壤菜地土壤pH值、EC值和阳离子交换量影响较大(表2).生物炭为碱性材料($\text{pH} = 9.62$,表1),培养试验结束后,与CK处理相比,B和BN处理红壤pH值分别增加1.07和1.12,土壤从弱酸性变为弱碱性.施用生物炭后土壤电导率显著增加,与CK相比,B和BN处理红壤EC值分别增加86.8%和87.3%($p < 0.05$),这与生物炭材料EC值高有关($8.650 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,表1).从表2还可以看出,与CK相比,施用生物炭的B和BN处理红壤CEC分别增加了7.97和17.97 $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,差异均达到显著水平($p < 0.05$),这可能是由于生物炭表面具有的一系列官能团增加了生物炭的离子交换能力,而BN处理土壤CEC值进一步增加,推测是尿素水解后产生了大量 NH_4^+ .

2.3 生物炭对红壤菜地酶活性的影响 从图3可以看出,红壤酶活性与化学性质的变化有相同趋势.添加生物炭的处理能显著提高红壤脲酶活性和蛋白酶活性($p < 0.05$),B处理和BN处理脲酶活性分别比CK处理增加42.4%和47.0%.但是在生物炭基础上添加尿素对脲酶活性没有影响.土壤蛋白酶能水解各种蛋白质以及肽类等化合物为氨基酸,与土壤中氮素营养的转化状况有极其重要的

表1 供试土壤和生物炭基本理化性质

Tab. 1 Basical physichemical properties of the experimental soil and biochar

供试材料	有机质/ (g · kg ⁻¹)	全氮/ (g · kg ⁻¹)	全磷/ (g · kg ⁻¹)	全钾/ (g · kg ⁻¹)	pH*	EC*/ (mS · cm ⁻¹)	灰分/%	BET 比表面积/ (m ² · g ⁻¹)
土壤	16.18	1.67	0.65	14.55	5.90	0.179	-	-
生物炭		15.64	3.03	64.57	9.62	8.650	31.55	7.74

* 土壤水土比 5:1,生物炭水土比 10:1

表2 培养试验结束后土壤酸碱度,电导率和阳离子交换量

Tab. 2 The pH,EC and CEC values of soil at the end of incubation experiment

处理	土壤 pH	土壤 EC/(mS · cm ⁻¹)	阳离子交换量/ (cmol · kg ⁻¹)
CK	6.77 ± 0.08 b	0.149 ± 0.016 b	17.71 ± 0.72 c
B	7.84 ± 0.02 a	1.128 ± 0.079 a	25.68 ± 3.15 b
BN	7.89 ± 0.02 a	1.170 ± 0.071 a	35.68 ± 4.62 a

不同处理同一列相同字母表示处理间差异未达到显著水平($p > 0.05$)

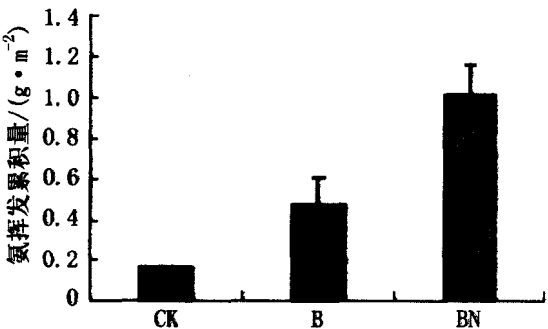


图2 培养期间氨挥发累积量

Fig. 2 Cumulative ammonia volatilization during incubation period

关系.与脲酶活性结果相似,单独添加生物炭能促进红壤蛋白酶活性,但同时添加尿素对红壤蛋白酶活性影响不大.可以看出,添加生物炭促进了红壤脲酶和蛋白酶活性增加,加快了土壤氮素或外源添加尿素的转化,可能生成了大量的 NH_4^+ ,在土壤 pH 值等因素共同作用下,氮挥发量随之增加.

2.4 红壤氮挥发与土壤化学性质、酶活性的相关分析 红壤菜地氮挥发量与各种土壤性质的相关分析结果见表3.土壤氮挥发量与土壤 pH 值,土壤 EC 值,土壤脲酶活性呈显著正相关($p < 0.05, n = 9$),与土壤 CEC 值呈极显著正相关($p < 0.01, n = 9$),与土壤蛋白酶活性没有相关关系($p > 0.05, n = 9$).通过

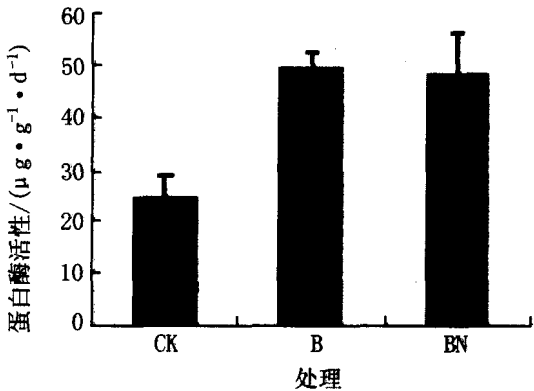
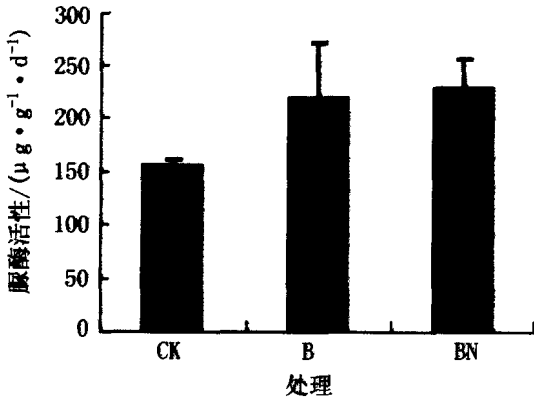


图3 培养试验结束后土壤脲酶活性和蛋白酶活性

Fig. 3 Soil urase activity and protease activity after incubation experiment

表3 土壤化学性质、酶活性与土壤氨挥发量的相关分析

Tab. 3 Correlation coefficient among soil chemiecal characteristics, enzyme activities and ammonia volatilization

	土壤 pH	土壤 EC	阳离子交换量	脲酶活性	蛋白酶活性
土壤 EC	0.987**				
阳离子交换量	0.756*	0.792*			
脲酶活性	0.749*	0.737*	0.582		
蛋白酶活性	0.935**	0.952**	0.666	0.641	
氨挥发累积量	0.732*	0.749*	0.875**	0.714*	0.646

* ** $p < 0.01$; * $p < 0.05$; $n = 9$

相关分析表明,生物炭通过提高土壤 pH 值、土壤 EC 值、脲酶活性和 CEC 值促进红壤氨挥发,如果同时添加尿素,可能由于底物(NH_4^+)浓度的增加,氨挥发量会进一步增加。

3 讨论

理论假设和培养试验表明,生物炭比表面积大、阳离子交换量大,能够吸附固定 NH_4^+ 和 NH_3 , 从而减少土壤氨挥发量。但本试验条件下添加生物炭会增加土壤氨挥发量,与上述假设和试验结果不一致,推测可能是原材料炭化温度不高,降低了生物炭表面吸附能力。研究表明,炭化温度从 300 °C 增加到 700 °C,反应 1h,生物炭的 BET 表面积从 $2.41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $405.85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,芳香性也在增加,对水体中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率更高^[7],本试验条件下生物炭比表面积只有 $7.74 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,可能导致对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 或 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 吸附效果不显著;另外可能由于表面吸附容量不大,吸附作用达到平衡的时间相对短,导致对 NH_4^+ 或 NH_3 吸附容量降低,500 °C 炭化的生物炭对水体中 NH_3 的吸附在 60 min 内基本达到吸附平衡^[22],300 °C 炭化的生物炭的土壤对氮素(^{15}N)的吸附可持续 12 d^[11],本试验历时 7 周,时间相对较长,其“短期”吸附效应可能难以体现,在威尔士历时 3 a 的田间试验中生物炭对 NH_3 挥发和 NH_4^+ 吸附影响也不明显^[23]。

土壤氨挥发与各种土壤性质关系密切。本试验条件下土壤氨挥发累积量与土壤 pH 值、EC 值、脲酶活性及 CEC 值的相关关系均达到显著或极显著水平,与前人研究结果一致^[14-16,24-25]。最新的研究还表明,生物炭(炭化温度 450 °C)对土壤氨挥发量的影响与土壤初始 pH 值有关,低 pH 值土壤(pH = 5)氨挥发量的增加与土壤 pH 值升高有关;

中 pH 值土壤(pH = 7,8)氨挥发量随生物炭添加量而降低,生物炭吸附功能起主导作用;高 pH 值土壤(pH = 9)较高的氨挥发量与生物炭添加量无关,主要机制是高 pH 值土壤具有强烈的酸碱反应特性^[26]。本试验供试土壤 pH = 5.90,添加生物炭后土壤氨挥发量增加,与上述研究结果相似。推测本试验条件下土壤 pH 值的升高是添加生物炭后氨挥发量增加的机制之一,并且在土壤脲酶的共同作用下,土壤含氮化合物水解与氮素转化加快,引起土壤溶液中 NH_4^+ 含量增加,而土壤 EC 值和 CEC 值的显著增加可在一定程度上反映土壤中 NH_4^+ 的这一数量变化,如果同时施用尿素,氨挥发潜势则进一步增加。

4 结论

(1) 单独添加生物炭处理土壤氨挥发量显著增加,同时添加尿素处理氨挥发量进一步提高。

(2) 单独添加生物炭处理土壤 pH、EC、CEC、脲酶活性和蛋白酶活性均显著增加,同时添加尿素处理除 CEC 值进一步增加外其余指标没有明显变化。

(3) 氨挥发受多种因素共同影响,与土壤 pH、EC、CEC 和脲酶活性均与存在显著正相关,而与蛋白酶活性相关性不明显。

参考文献:

- [1] VAN ZWIETEN L, KIMBER S, MORRIS S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility [J]. Plant Soil, 2010, 327(1/2): 235-246.
- [2] 陈红霞, 杜章留, 郭伟, 等. 施用生物炭对华北平原农田土壤容重、阳离子交换量和颗粒有机质含量的影响[J]. 应用生态学报, 2011, 22(11): 2930-2934.

- CHEN H X, DU L Z, GOU W, et al. Effects of biochar amendment on cropland soil bulk density, cation exchange capacity, and particulate organic matter content in the North China Plain[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2011, 22(11): 2 930- 2 934.
- [3] MAIOR J, RONDON M, MOLINA D, et al. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol[J]. *Plant Soil*, 2010, 333(1/2): 117- 128.
- [4] WANG J Y, ZHANG G M, XIONG Z Q, et al. Effects of biochar addition on N_2O and CO_2 emissions from two paddy soils[J]. *Biology Fertilizer Soils*, 2011, 47(8): 887- 896.
- [5] ZHANG A F, CUI L Q, PAN G X, et al. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2010, 139(4): 469- 475.
- [6] ZHANG A F, CUI L Q, PAN G X, et al. Effect of biochar amendment on maize yield and greenhouse gas emissions from a soil organic carbon poor calcareous loamy soil from Central China Plain[J]. *Plant Soil*, 2011, 351(1/2): 263- 275.
- [7] 丁文川, 曾晓岚, 王永芳, 等. 生物炭载体的表面特征和挂膜性能研究[J]. *中国环境科学*, 2011, 31(9): 145- 145.
- DING W C, ZENG X L, WANG Y F, et al. Characteristics and performances of biofilm carrier prepared from agro-based biochar[J]. *China Environmental Scienc*, 2011, 31(9): 145- 145.
- [8] KWAPINSKI W, BYREN C M P, KRYCHKO E, et al. Biochar from biomass and waste[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2010, 1(2): 177- 189.
- [9] YUAN J H, XU R K, QIANG W, et al. Comparison of the ameliorating effects on an acidic ultisol between four crop straws and their biochars[J]. *J Soils Sediments*, 2011, 11(5): 741- 750.
- [10] CLOUGH T J, CONDRON L M. Biochar and the nitrogen cycle[J]. *Journal Environmental Quality*, 2010, 39(4): 1 218- 1 223.
- [11] NIEDER R, BENBI D K, SCHERER H W. Fixation and defixation of ammonium in soils: a review[J]. *Biology Fertilizer Soils*, 2011, 47(1): 1- 14.
- [12] TAGHIZADEH - TOOSI A, CLOUGH T J, SHERLOCK R R, et al. Biochar adsorbed ammonia is bioavailable[J]. *Plant Soil*, 2011, 350(1/2): 57-66.
- [13] TAGHIZADEH - TOOSI A, CLOUGH T J, SHERLOCK R R, et al. A wood based low - temperature biochar captures $NH_3 - N$ generated from ruminant urine - N, retaining its bioavailability[J]. *Plant Soil*, 2012, 353(1/2): 73- 84.
- [14] 贺发云, 尹斌, 金雪霞, 等. 南京两种菜地土壤氮挥发的研究[J]. *土壤学报*, 2005, 42(2): 253- 259.
- HE F Y, YIN B, JIN X X, et al. Ammonia volatilization from urea applied to two vegetable fields in Naging suburbs[J]. *Acta Pedologica Sinic*, 2005, 42(2): 253- 259.
- [15] 习斌, 张继宗, 左强, 等. 保护地菜田土壤氮挥发损失及影响因素研究[J]. *植物营养与肥料学报*, 2010, 16(2): 327- 333.
- XI B, ZHANG J Z, ZUO Q, et al. Study on the losing of ammonia volatilization and its influencing factors on the protected vegetable fields' soil[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2010, 16(2): 327- 333.
- [16] 倪康, 丁维新, 蔡祖聪. 有机无机肥长期定位试验土壤小麦季氮挥发损失及其影响因素研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(12): 2 614- 2 622.
- NI K, DING W X, CAI Z C. Ammonia volatilization from soil as affected by long - term application of organic manure and chemical fertilizers during wheat growing season[J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2009, 28(12): 2 614- 2 622.
- [17] SPOKAS K A, NOVAK J M, VENTEREA R T. Biochar's role as an alternative N - fertilizer: ammonia capture[J]. *Plant Soil*, 2012, 50(1/2): 35- 42.
- [18] YUAN J H, XU R K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol[J]. *Soil Use Manag*, 2011, 27(1): 110- 115.
- [19] 侯艳伟, 曾月芬, 安增莉. 生物炭施用对污染红壤中重金属化学形态的影响[J]. *内蒙古大学学报: 自然科学版*, 2011, 42(4): 460- 466.
- HOU Y W, ZENG Y F, AN A L. Effects of the application of biochar on the chemical fraction of heavy metals in polluted red soil[J]. *Journal of Inner Mongolia University: Natural Science Edition*, 2011, 42(4): 460- 466.
- [20] MASULILI A, UTOMO W H. Rice husk biochar for rice based cropping system in acid soil 1. The characteristics of rice husk biochar and its influence on the properties of acid sulfate soils and rice growth in West Kalimantan, Indonesia[J]. *Journal of Agricultural Science*, 2010, 2(1): 39- 48.
- [21] 廖承茵, 唐世凯, 褚素贞, 等. 生物质炭辅助沼肥对

- 生菜生长特性的影响[J]. 云南师范大学学报: 自然科学版, 2013, 33(6): 45-47.
- LIAO C J, TANG S K, CHU S Z, et al. Effects of biochar aid fermentation residues on growth characteristics of lettuce[J]. Journal of Yunnan Normal University: Natural Science Edition, 2013, 33(6): 45-47.
- [22] 邢英, 李心清, 周志红, 等. 生物炭对水体中铵氮的吸附特征及其动力学研究[J]. 地球与环境, 2011, 39(4): 511-517.
- XING Y, LI X Q, ZHOU Z H, et al. Adsorption and kinetics of ammonium from aqueous medium onto biochar[J]. Earth and Environment, 2011, 39(4): 511-517.
- [23] JONES D L, ROUSK J, EDWARDS - JONES G, et al. Biochar - mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2012, 45(1): 113-124.
- [24] 梁飞, 田长彦. 土壤盐渍化对尿素与磷酸脲氮挥发的影响[J]. 生态学报, 2011, 31(14): 3999-4006.
- LIANG F, TIAN C Y. Effects of soil salinization on ammonia volatilization characteristics of urea and urea phosphate[J]. Acta Ecologica Sinica, 2011, 31(14): 3999-4006.
- [25] 刘增兵, 赵秉强, 林治安. 腐植酸尿素氮挥发特性及影响因素研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2010, 16(1): 210-215.
- LIU Z B, ZHAO B Q, LIN Z A. Ammonia volatilization characteristics and related affecting factors of humic acid urea[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2010, 16(1): 210-215.
- [26] CHEN C R, PHILIPS I R, CONDRON L M, et al. Impacts of greenwaste biochar on ammonia volatilisation from bauxite processing residue sand[J]. Plant Soil, 2013, 367(1/2): 301-312.

Effects of biochar on ammonia volatilisation and soil properties of vegetable - planting red soil in a laboratory

HE Fei-fei^{1,2}, LIANG Yun-shan², RONG Xiang-min³, LIU Qiang³

(1. School of Agriculture, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. College of Bioscience and Biotechnology, Changsha 410128, China;

3. College of Resources and Environment, Changsha 650201, China)

Abstract: To explore the effects of biochar (B treatment) or biochar combined with urea (BN treatment) on cumulative NH_3 volatilization, soil chemical properties and soil enzymatic activities, a laboratory simulation experiment was conducted by vegetable - planting acidic red soil. The results showed that, comparing with no biochar and urea treatment (CK) the cumulative NH_3 volatilization with B treatment increased significantly, then the cumulative NH_3 volatilization with BN treatment was increased even more. The value of soil pH, EC, CEC, soil urase activity and protease activity with B treatment increased comparing with CK treatment, however no difference was observed between B and BN treatment, expect soil CEC value. The NH_3 volatilization was positively correlated with the soil pH, EC, urase activity and soil CEC, while not significantly associated with the protease activity. It is necessary to consider how to minimize N loss through NH_3 volatilization in acidic soil when applying biochar.

Key words: biochar; vegetable—planting acidic red soil; ammonia volatilisation; soil properties; simulation experiment